

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



(6)

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/42, 7/48		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/26856 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Juli 1997 (31.07.97)		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00083 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Januar 1997 (10.01.97)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			
(30) Prioritätsdaten: 196 02 617.2 25. Januar 1996 (25.01.96) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BEIERS-DORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).					
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): DÖRSCHNER, Albrecht [DE/DE]; Hogenfelder Kamp 10, D-22457 Hamburg (DE); GERS-BARLAG, Heinrich [DE/DE]; Kiebitzgrund 11, D-25495 Kummerfeld (DE). KRÖPKE, Rainer [DE/DE]; Stellinger Steindamm 34a, D-22527 Hamburg (DE). MÜLLER, Anja [DE/DE]; Gärtnerstrasse 22 Haus 6, D-20253 Hamburg (DE). NISSEN, Bente [DE/DE]; Tresckowstrasse 58, D-20253 Hamburg (DE). SCHOMANN, Ariane [DE/DE]; Westhusenstrasse 23, D-22391 Hamburg (DE).					
(74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).					
(54) Titel: STABLE COSMETIC AND DERMATOLOGICAL LIGHT-PROTECTIVE COMPOSITIONS IN THE FORM OF O/W EMULSIONS					
(54) Bezeichnung: STABILE KOSMETISCHE UND DERMATOLOGISCHE LICHTSCHUTZZUBEREITUNGEN IN FORM VON O/W-EMULSIONEN					
(57) Abstract					
Cosmetic or dermatological light-protective compositions in the form of O/W emulsions contain (a) one or several light-protective filtering substances solid in normal conditions; and (b) one or several O/W emulsifiers selected from the group of the branched and/or non-branched alkane carboxylic acids with chains of 10 to 24 carbon atoms of length and of which at least 10 % are available in protonised form.					
(57) Zusammenfassung					
Kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen in Form von O/W-Emulsionen, enthaltend (a) eine oder mehrere unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegende Lichtschutzfiltersubstanzen, (b) einen oder mehrere O/W-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe der verzweigten und/oder unverzweigten Alkankarbonsäuren mit Kettenlängen von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei diese Alkankarbonsäuren mindestens zu 10 % in protonierter Form vorliegt oder vorliegen.					

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

Stabile kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen in Form von O/W-Emulsionen

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutze gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich zumeist um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoësäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. So ist erwiesen, daß UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und pho-

- 2 -

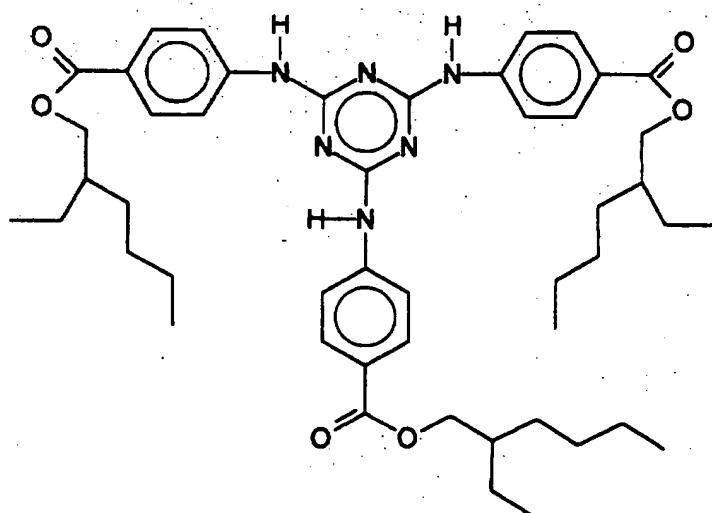
toallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, z.B. Hydroxylradikale. Auch undefinierte radikalische Photoproducte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singuletsauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele Andere. Singuletsauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplettsauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Tripletzustände des Sauerstoffmoleküls.

Ferner zählt UV-Strahlung zur ionisierenden Strahlung. Es besteht also das Risiko, daß auch ionische Spezies bei UV-Exposition entstehen, welche dann ihrerseits oxidativ in die biochemischen Prozesse einzugreifen vermögen.

Ein vorteilhafter UVB-Filter ist der 4,4',4''-(1,3,5-Tiazin-2,4,6-triylniimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anillino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin.



- 3 -

Diese UVB-Filtersubstanz wird von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben und zeichnet sich durch gute UV-Absorptionseigenschaften aus.

Der Hauptnachteil dieses UVB-Filters ist die schlechte Löslichkeit in Lipiden. Bekannte Lösungsmittel für diesen UVB-Filter können maximal ca. 15 Gew.-% dieses Filters lösen, entsprechend etwa 1 - 1,5 Gew.-% gelöster, und damit aktiver, UV-Filtersubstanz.

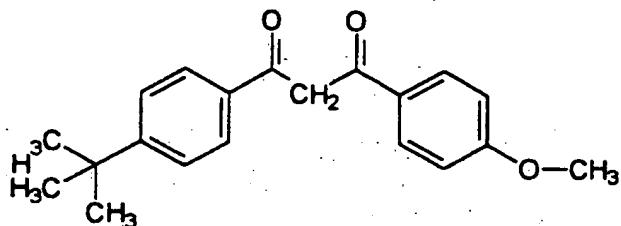
UV-Absorber bzw. UV-Reflektoren sind die meisten anorganischen Pigmente, die bekannterweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen.

Die anorganischen Pigmente zeichnen sich an sich durch gute Lichtschutzwirkung aus. Sie haben jedoch den Nachteil, daß es schwierig ist, sie in befriedigender Weise solchen Formulierungen einzuverleiben. Nur wenn die Partikel in der endgültigen Formulierung sehr klein sind, werden sie nach dem Auftragen auf die Haut nicht als störendes „Weißeln“ (Bildung von weißen Flecken auf der Haut) beobachtet. Üblicherweise liegen die Partikelgrößen solcher Pigmente im Bereich unter 100 nm. In einer herkömmlichen Emulsion neigen die Partikel mehr oder weniger stark zur Zusammenlagerung zu Agglomerationen, welche bereits unter dem Lichtmikroskop zu erkennen sind. Solche Agglomeration ist ferner nicht mit dem Herstellungsprozeß einer entsprechenden Zubereitung abgeschlossen, sondern setzt sich während der Lagerung fort. Das „Weißeln“ kann sich daher über einen längeren Zeitraum noch verstärken. Auch kann das Ausölen oder gar Brechen einer Emulsion mittel- oder langfristig Folge einer derartigen Agglomeration sein.

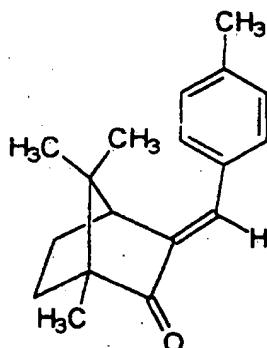
Ein weiterer Nachteil des Einsatzes anorganischer Pigmente in kosmetischen Formulierungen ist, daß solche Pigmente in den weitaus meisten Fällen zu starker Hauttrockenheit führen.

Weiterhin sind bekannte und gebräuchliche Lichtschutzfiltersubstanzen das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan, welches sich durch die Struktur

- 4 -



auszeichnet, und von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 verkauft wird, ferner der 4-Methylbenzylidencamphor, welcher sich durch die Struktur



auszeichnet und von Merck unter der Marke Eusolex® 6300 verkauft wird. Diese Substanzen zeichnen sich an sich durch gute UV-Filtereigenschaften aus. Gerade in Kombination miteinander oder anderen als Festkörper vorliegenden Substanzen ist ihre Einsatzkonzentration jedoch begrenzt.

Insbesondere wenn mehrere der unter Normalbedingungen kristallin vorliegenden Lichtschutzsubstanzen vorliegen, beispielsweise gewählt aus der Gruppe 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyliumino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), 4-Methylbenzylidencamphor, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan und Titandioxid, sind gemäß den Lehren des Standes der Technik nur jeweils geringe Einsatzkonzentrationen und damit niedrige Lichtschutzfaktoren möglich, es sei denn, der Anteil der Ölphase würde überproportional erhöht, was aber ebenfalls Nachteile hätte.

Dennoch bestand der Nachteil des Standes der Technik, daß in der Regel entweder nur vergleichsweise niedrige Lichtschutzfaktoren erreicht werden konnten, oder daß die Lichtschutzfilter nicht die genügende UV-Stabilität aufwiesen oder nicht genügende physiologische Verträglichkeit aufwiesen oder nicht genügend hohe Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aufwiesen oder

- 5 -

auch sonstige Inkompatibilitäten mit kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen oder mehrere Nachteile zugleich.

Wenigstens einigen, wenn nicht allen diesen Nachteilen abzuheften, war eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung.

Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, daß kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen in Form von O/W-Emulsionen, enthaltend

- (a) eine oder mehrere unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegende Lichtschutzfiltersubstanzen
- (b) einen oder mehrere O/W-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe der verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren mit Kettenlängen von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei diese Alkancarbonsäuren mindestens zu 10 % in protonierter Form vorliegt oder vorliegen

den Nachteilen des Standes der Technik abheften.

Als vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung werden angesehen: kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen in Form von O/W-Emulsionen, enthaltend

- (a) eine oder mehrere unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegende Lichtschutzfiltersubstanzen gewählt aus der Gruppe 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyl-triimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), 4-Methylbenzylidencampher, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan, anorganische Mikropigmente, insbesondere hydrophobierte anorganische Mikropigmente, und
- (b) einen oder mehrere O/W-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe der verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren mit Kettenlängen von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei diese Alkancarbonsäuren mindestens zu 10 % in protonierter Form vorliegt oder vorliegen.

Als besonders vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung werden angesehen: kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen in Form von O/W-Emulsionen, enthaltend

- 6 -

- (a) 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triylnimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), 4-Methylbenzylidencampher, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan und hydrophobiertes Titandioxid als anorganisches Mikropigment, und
- (b) einen oder mehrere O/W-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren mit Kettenlängen von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei diese Alkancarbonsäuren mindestens zu 10 % in protonierter Form vorliegt oder vorliegen.

Besonders bevorzugt sind die Zubereitungen, welche als Alkancarbonsäuren Palmitinsäure und/oder Stearinsäure und/oder Isostearinsäure und/oder Eikosansäure enthalten.

Erfindungsgemäß ist insbesondere auch die Verwendung von verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren mit Kettenlängen von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei diese Alkancarbonsäuren mindestens zu 10 % in protonierter Form vorliegt oder vorliegen, als Lösungsmittel, Lösungsvermittler oder Solubilisator für schwerlösliche, unter Normalbedingungen in fester Form vorliegende Lichtschutzsubstanzen sowie als Dispergierungsmittel für anorganische Mikropigmente.

In den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen bzw. in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, diese Wirkstoffkombinationen enthaltend, haben auch die schwerlöslichen Komponenten eine bessere Löslichkeit als in den Zubereitungen des Standes der Technik, auch dann, wenn mehrere solcher Komponenten vorliegen.

Erfindungsgemäß kann ferner die Agglomeration eventuell vorhandener anorganischer Pigmentpartikel (welche natürlich dispergiert, und nicht gelöst, vorliegen) mit den Folgen „Weißeln“, Ausölen, Brechen der Emulsion verhindert werden, auch dann, wenn zusätzlich ein oder mehrere schwerlösliche Komponenten vorliegen.

Weiterhin sind erfindungsgemäß Lichtschutzzubereitungen erhältlich, welche höhere Stabilität, insbesondere Stabilität gegen Zersetzung unter dem Einfluß von Licht, ganz besonders UV-Licht, aufweisen, als der Stand der Technik hätte erwarten lassen. Weiterhin sind erfindungsgemäß besonders gut hautverträgliche Zubereitungen erhältlich.

- 7 -

Voraussetzung für die Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen für die erfindungsgemäßen Zwecke ist natürlich die kosmetische bzw. dermatologische Unbedenklichkeit der zugrundeliegenden Substanzen.

Es ist erfindungsgemäß möglich die Einsatzmengen von 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyl-triimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), aber auch der anderen unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegenden Lichschutzfiltersubstanzen, in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen gegenüber dem Stande der Technik wesentlich zu erhöhen.

Ferner war erstaunlich, daß durch Zugabe erfindungsgemäß verwendeter Emulgatoren und 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan und/oder 4-Methylbenzylidencampher eine Stabilisierung von Lösungen des 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) bewirkt wird, da die letztere Substanz nicht nur schlechte Löslichkeit aufweist, sondern auch aus seiner Lösung leicht wieder auskristallisiert. Erfindungsgemäß ist daher auch ein Verfahren zur Stabilisierung von Lösungen des 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), dadurch gekennzeichnet, daß solchen Lösungen ein wirksamer Gehalt an einem oder mehreren erfindungsgemäß verwendeten Emulgatoren und 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan und/oder 4-Methylbenzylidencampher zugesetzt wird.

Weiterhin war erstaunlich, daß die UV-Stabilität der einzelnen eingesetzten UV-Filtersubstanzen, insbesondere des 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethans, erfindungsgemäß erheblich erhöht werden kann.

Die Gesamtmenge an 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan und/oder 4-Methylbenzylidencampher in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an den erfindungsgemäß verwendeten Alkancarbonsäuren in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen enthalten außerdem anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO), Eisens (z.B. Fe_2O_3 , Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Mangans (z.B. MnO), Aluminiums (Al_2O_3), Cers (z.B. Ce_2O_3), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von TiO_2 .

Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn die anorganischen Pigmente in hydrophober Form vorliegen, d.h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

Vorteilhafte TiO_2 -Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen MT 100 T von der Firma TAYCA erhältlich.

Die Gesamtmenge an anorganischen Pigmenten, insbesondere hydrophoben anorganischen Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 10,0, insbesondere 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutzformulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorteilhaft können diese zusätzlich mindestens einen weiteren UVA-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVB-Filter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment, bevorzugt ein anorganisches Mikropigment, enthalten.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthalrende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B.

- 10 -

Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylinulin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Camosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophonen, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zukker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem

- 11 -

Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft

- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propanediol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Die kosmetischen oder dermatologischen Lichtschutzzubereitungen enthalten vorteilhaft anorganische Pigmente, insbesondere Mikropigmente, z.B. in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

- 12 -

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, außer den erfindungsgemäßen Kombinationen weitere öllösliche UVA-Filter und/oder UVB-Filter in der Lipidphase und/oder weitere wasserlösliche UVA-Filter und/oder UVB-Filter in der wässrigen Phase einzusetzen.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Lichtschutzformulierungen weitere Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel dienen.

Die weiteren UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Vorteilhafte öllösliche UVB-Filtersubstanzen sind z.B.:

- weitere 3-Benzylidencampher-Derivate;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;

Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filtersubstanzen sind z.B.:

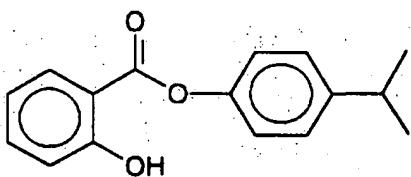
- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Satz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

- 13 -

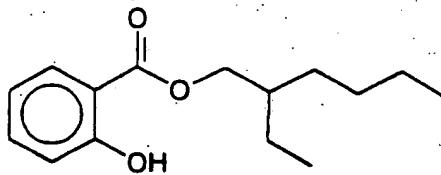
Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Es kann auch von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Kombinationen mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

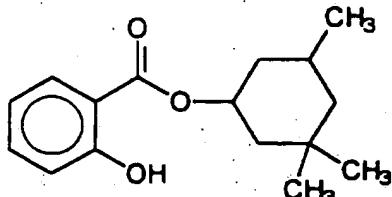
Ferner ist vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit weiteren UVA- und/oder UVB-Filtern zu kombinieren, beispielsweise bestimmten Salicylsäurederivaten wie



(4-Isopropylbenzylsalicylat).



(2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat).



(Homomenthylsalicylat).

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Salicylsäurederivaten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 8,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Wenn Ethylhexylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, des-

- 14 -

sen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 - 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 2,5 Gew.-% zu wählen. Wenn Homomenthylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, dessen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5,0 Gew.-% zu wählen.

Das nachfolgende Beispiel soll die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

- 15 -

Beispiel 1

	Gew.-%
Stearinsäure	2,00
Glycerylstearat SE	4,00
Wollwachsalkohol	0,10
Octyldodecanol	7,00
Dicaprylylether	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	6,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Methylbenzylidenecamphor	4,00
Octyltriazon (Uvinul T150)	3,00
Cetearylalcohol	0,50
Carborner	0,15
Titandioxid	1,00
Cyclomethicon	2,00
NaOH	q.s.
Glycerin	5,00
Ethanol	2,00
Na₃HEDTA	1,00
Tocopherylacetat	0,50
Sorbitylfurfural	0,50
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

- 16 -

Beispiel 2

	Gew.-%
Isostearinsäure	2,00
Glycerylstearat SE	4,00
Wollwachsalkohol	0,10
Octyldodecanol	7,00
Dicaprylylether	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	6,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Methylbenzylidenecampher	4,00
Octyltriazon (Uvinul T150)	3,00
Cetearylalcohol	0,50
Carbomer	0,15
Titandioxid	1,00
Cyclomethicon	2,00
NaOH	q.s.
Glycerin	5,00
Ethanol	2,00
Na ₃ HEDTA	1,00
Tocopherylacetat	0,50
Sorbitifurfural	0,50
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

- 17 -

Beispiel 3

	Gew.-%
Palmitinsäure	2,00
Glycerylstearat SE	4,00
Wollwachsalkohol	0,10
Octyldodecanol	7,00
Dicaprylylether	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	6,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Methylbenzylidenecamphor	4,00
Octyltriazon (Uvinul T150)	3,00
Cetearylalcohol	0,50
Carbomer	0,15
Titandioxid	1,00
Cyclomethicon	2,00
NaOH	q.s.
Glycerin	5,00
Ethanol	2,00
Na ₃ HEDTA	1,00
Tocopherylacetat	0,50
Sorbitylfurfural	0,50
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

- 18 -

Beispiel 4

	Gew.-%
Eicosansäure	2,00
Glycerylstearat SE	4,00
Wollwachsalkohol	0,10
Octyldodecanol	7,00
Dicaprylylether	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	6,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	2,00
Methylbenzylidene campher	4,00
Octyltriazon (Uvinul T150)	3,00
Cetearylalcohol	0,50
Carbomer	0,15
Titandioxid	1,00
Cyclomethicon	2,00
NaOH	q.s.
Glycerin	5,00
Ethanol	2,00
Na ₃ HEDTA	1,00
Tocopherylacetat	0,50
Sorbitylfurfural	0,50
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Patentansprüche

1. Kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen in Form von O/W-Emulsionen, enthaltend
 - (a) eine oder mehrere unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegende Lichtschutzfiltersubstanzen
 - (b) einen oder mehrere O/W-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe der verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren mit Kettenlängen von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei diese Alkancarbonsäuren mindestens zu 10 % in protonierter Form vorliegt oder vorliegen.
2. Lichtschutzzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegende Lichtschutzfiltersubstanzen gewählt werden aus der Gruppe 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triytriumino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), 4-Methylbenzylidencampher, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan, anorganische Mikropigmente, insbesondere hydrophobierte anorganische Mikropigmente.
3. Lichtschutzzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegende Lichtschutzfiltersubstanzen gewählt werden aus der Gruppe 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triytriumino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), 4-Methylbenzylidencampher, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan und hydrophobiertes Titandioxid als anorganisches Mikropigment.
4. Lichtschutzzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als unter Normalbedingungen als Feststoff vorliegende Lichtschutzfiltersubstanzen gleichzeitig gewählt werden 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triytriumino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), 4-Methylbenzylidencampher, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan und hydrophobiertes Titandioxid als anorganisches Mikropigment.
5. Lichtschutzzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkancarbonsäuren Palmitinsäure und/oder Stearinsäure und/oder Isostearinsäure und/oder Eicosansäure gewählt werden.

- 20 -

6. Verwendung von verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren mit Kettenlängen von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei diese Alkancarbonsäuren mindestens zu 10 % in protonierter Form vorliegt oder vorliegen, als Lösungsmittel, Lösungsvermittler oder Solubilisator für schwerlösliche, unter Normalbedingungen in fester Form vorliegende Lichtschutzsubstanzen sowie als Dispergierungsmittel für anorganische Mirkopigmente.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 97/00083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/42 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	US 5 498 406 A (NEARN ET AL.) 12 March 1996 see the whole document ---	1-5
X	EP 0 685 224 A (L'OREAL) 6 December 1995 see example 1 ---	1-5
X	DE 25 33 497 A (HENSELWERK) 10 February 1977 see the whole document ---	1-5
X,P	WO 96 41614 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER PRODUCTS) 27 December 1996 see page 9, line 3 - line 27; claims 1-5; examples 1-100 ---	1-5 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

25 March 1997

16.04.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten	Application No
PCT/EP 97/00083	

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 282 325 A (SANSO SEIYAKU CO) 5 April 1995 see example 4 ---	1-5
X	EP 0 685 227 A (L'OREAL) 6 December 1995 see example 1 ---	1-5
X	EP 0 641 557 A (L'OREAL) 8 March 1995 see claims 1,3,8,18,21; examples 7,12 ---	1-5
X	US 5 041 281 A (STROBRIDGE) 20 August 1991 see the whole document ---	1-5
X	FR 2 440 933 A (L. GIVAUDAN & CIE.) 6 June 1980 see examples 1A,1C ---	1-5
X	WO 93 04666 A (L'OREAL) 18 March 1993 see the whole document ---	1-5
X	WO 95 17160 A (BEIERSDORF) 29 June 1995 see example 5 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern	Application No
PCT/EP 97/00083	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5498406 A	12-03-96	AU 5933094 A NZ 260263 A	03-11-94 26-11-96
EP 685224 A	06-12-95	FR 2720640 A AU 665727 A CA 2150772 A JP 8003027 A	08-12-95 11-01-96 04-12-95 09-01-96
DE 2533497 A	10-02-77	NONE	
WO 9641614 A	27-12-96	AU 6540996 A	09-01-97
GB 2282325 A	05-04-95	JP 7101822 A CN 1106661 A US 5599528 A	18-04-95 16-08-95 04-02-97
EP 685227 A	06-12-95	FR 2720632 A AT 143255 T AU 2022995 A BR 9502182 A CA 2150773 A CN 1114183 A DE 69500049 D DE 69500049 T ES 2095175 T HU 73063 A JP 7330567 A PL 308887 A US 5607664 A ZA 9504010 A	08-12-95 15-10-96 04-01-96 05-03-96 04-12-95 03-01-96 31-10-96 06-02-97 01-02-97 28-06-96 19-12-95 11-12-95 04-03-97 17-01-96
EP 641557 A	08-03-95	FR 2709666 A AT 141494 T BR 9403022 A CA 2131477 A CN 1108089 A DE 69400400 D DE 69400400 T ES 2094029 T HU 68819 A	17-03-95 15-09-96 02-05-95 08-03-95 13-09-95 26-09-96 19-12-96 01-01-97 28-07-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern	Application No
	PCT/EP 97/00083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 641557 A		JP 7165530 A PL 304928 A	27-06-95 20-03-95
US 5041281 A	20-08-91	US 4917883 A AU 618876 B AU 4998790 A	17-04-90 09-01-92 20-09-90
FR 2440933 A	06-06-80	CH 642536 A DE 2945125 A GB 2038807 A,B NL 7907446 A,B, US 4387089 A JP 1352832 C JP 55066535 A JP 61016258 B	30-04-84 29-05-80 30-07-80 16-05-80 07-06-83 11-12-86 20-05-80 28-04-86
WO 9304666 A	18-03-93	FR 2680684 A AT 123217 T AU 670411 B AU 2507892 A CA 2095233 A DE 69202759 D DE 69202759 T EP 0555460 A ES 2072768 T JP 6501963 T	05-03-93 15-06-95 18-07-96 05-04-93 01-03-93 06-07-95 26-10-95 18-08-93 16-07-95 03-03-94
WO 9517160 A	29-06-95	DE 4342719 A AU 8139794 A WO 9417780 A EP 0683662 A EP 0734246 A JP 8506574 T	22-06-95 10-07-95 18-08-94 29-11-95 02-10-96 16-07-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichen

PCT/EP 97/00083

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A61K7/42 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	US 5 498 406 A (NEARN ET AL.) 12.März 1996 siehe das ganze Dokument ---	1-5
X	EP 0 685 224 A (L'OREAL) 6.Dezember 1995 siehe Beispiel 1 ---	1-5
X	DE 25 33 497 A (HENSELWERK) 10.Februar 1977 siehe das ganze Dokument ---	1-5
X,P	WO 96 41614 A (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER PRODUCTS) 27.Dezember 1996 siehe Seite 9, Zeile 3 - Zeile 27; Ansprüche 1-5; Beispiele 1-100 ---	1-5
X	GB 2 282 325 A (SANSHO SEIYAKU CO) 5.April 1995 siehe Beispiel 4 ---	1-5
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

B älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldeatum des internationalen Recherchenberichts

25.März 1997

16.04.97

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, J.P.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern:	Ies Aktenzeichen
PCT/EP 97/00083	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der im Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 685 227 A (L'OREAL) 6.Dezember 1995 siehe Beispiel 1 ---	1-5
X	EP 0 641 557 A (L'OREAL) 8.März 1995 siehe Ansprüche 1,3,8,18,21; Beispiele 7,12 ---	1-5
X	US 5 041 281 A (STROBRIDGE) 20.August 1991 siehe das ganze Dokument ---	1-5
X	FR 2 440 933 A (L. GIVAUDAN & CIE.) 6.Juni 1980 siehe Beispiele 1A,1C ---	1-5
X	WO 93 04666 A (L'OREAL) 18.März 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-5
X	WO 95 17160 A (BEIERSDORF) 29.Juni 1995 siehe Beispiel 5 -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/00083

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5498406 A	12-03-96	AU 5933094 A NZ 260263 A	03-11-94 26-11-96
EP 685224 A	06-12-95	FR 2720640 A AU 665727 A CA 2150772 A JP 8003027 A	08-12-95 11-01-96 04-12-95 09-01-96
DE 2533497 A	10-02-77	KEINE	
WO 9641614 A	27-12-96	AU 6540996 A	09-01-97
GB 2282325 A	05-04-95	JP 7101822 A CN 1106661 A US 5599528 A	18-04-95 16-08-95 04-02-97
EP 685227 A	06-12-95	FR 2720632 A AT 143255 T AU 2022995 A BR 9502182 A CA 2150773 A CN 1114183 A DE 69500049 D DE 69500049 T ES 2095175 T HU 73063 A JP 7330567 A PL 308887 A US 5607664 A ZA 9504010 A	08-12-95 15-10-96 04-01-96 05-03-96 04-12-95 03-01-96 31-10-96 06-02-97 01-02-97 28-06-96 19-12-95 11-12-95 04-03-97 17-01-96
EP 641557 A	08-03-95	FR 2709666 A AT 141494 T BR 9403022 A CA 2131477 A CN 1108089 A DE 69400400 D DE 69400400 T ES 2094029 T HU 68819 A	17-03-95 15-09-96 02-05-95 08-03-95 13-09-95 26-09-96 19-12-96 01-01-97 28-07-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: des Aktenzeichen

PCT/EP 97/00083

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 641557 A		JP 7165530 A PL 304928 A	27-06-95 20-03-95
US 5041281 A	20-08-91	US 4917883 A AU 618876 B AU 4998790 A	17-04-90 09-01-92 20-09-90
FR 2440933 A	06-06-80	CH 642536 A DE 2945125 A GB 2038807 A,B NL 7907446 A,B, US 4387089 A JP 1352832 C JP 55066535 A JP 61016258 B	30-04-84 29-05-80 30-07-80 16-05-80 07-06-83 11-12-86 20-05-80 28-04-86
WO 9304666 A	18-03-93	FR 2680684 A AT 123217 T AU 670411 B AU 2507892 A CA 2095233 A DE 69202759 D DE 69202759 T EP 0555460 A ES 2072768 T JP 6501963 T	05-03-93 15-06-95 18-07-96 05-04-93 01-03-93 06-07-95 26-10-95 18-08-93 16-07-95 03-03-94
WO 9517160 A	29-06-95	DE 4342719 A AU 8139794 A WO 9417780 A EP 0683662 A EP 0734246 A JP 8506574 T	22-06-95 10-07-95 18-08-94 29-11-95 02-10-96 16-07-96

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.